# Замѣтки о приготовленіи углеводородовъ предѣльнаго характера различными способами.

**М. Коновалова.**

(M. Konowalow. Ueber die Darstellung der den gesättigten Charakter besitzenden Kohlenwasserstoffe).

---

Для изслѣдованія нитрующаго дѣйствія азотной кислоты мнѣ пришлось приготовить значительное число углеводородовъ параффиноваго, полиметиленоваго и бензоловаго ряда. Я пользовался, конечно, общеизвѣстными методами: Вюрца, Вюрца-Фиттига, Фриделя, дѣйствіемъ іодистаго водорода на спирты и т. д. Какихъ-либо новыхъ методовъ я и не хочу здѣсь излагать; мнѣ хотѣлось бы сообщить товарищамъ по работѣ нѣкоторыя техническія подробности примѣненія старыхъ методовъ, дабы тѣмъ избавить отъ излишней траты времени на пробные опыты выработки пріема... Прежде всего остановлюсь на приготовленіи предѣльныхъ углеводородовъ изъ соотвѣтствующихъ спиртовъ при помощи іодоводорода.

Зная, изъ старыхъ еще опытовъ Бертло [1]), а также изъ своихъ прежнихъ съ нононафтиленомъ, какое важное значеніе имѣетъ на ходъ реакціи концентрація іодистаго водорода, я предварительно насыщалъ газообразнымъ іодистымъ водородомъ при $0^0$ спирты, которые нужно было превратить въ углеводороды. Обыкновенно для этого приходилось употребить іода на приготовленіе HI раза въ $1^1/_2$—2 больше, чѣмъ нужно по уравненію: $ROH + HI = RI + H_2O$.

Затѣмъ приливалъ къ одному объему продукта $2^1/_2$ объема іодистоводородной кислоты уд. в. 1,96 и нагрѣвалъ въ запаянныхъ трубкахъ (общее количество жидкости занимаетъ не болѣе $^1/_2$ трубки) отъ $180^0$ до $200^0$ въ теченіе 15—30 часовъ. Маслообразный продуктъ промывалъ водой, ѣдкой щелочью, сушилъ хлористымъ кальціемъ и фракціонировалъ надъ Na. Изъ нормальнаго гептиловаго спирта, съ т. к. $174^0$—$176^0$ (фракціонированный препаратъ отъ Кальбаума) получился углеводородъ,

---

1) Bul. de la Société ch. de Paris, t. 7, 8, 9, 10, 11.

почти на-цѣло кипящій отъ $96^0$ до $98^0$, въ количествѣ 75% противъ теоріи.

Такъ какъ изъ гептиловаго спирта до сихъ поръ не получали гептана, то привожу для сравненія физич. свойствъ моего препарата съ нормальн. гептаномъ, полученнымъ иными путями.

| | т. к. | у. в. | Авторы. |
| --- | --- | --- | --- |
| Нормал. гептанъ изъ гептиловаго спирта. . | $97^0$—$98^0$ | $D^0_0$ = 0,6973 | Коноваловъ. |
| „ „ азеаиновой кислоты (сух. перег. съ ѣдк. барит). . . . . . . . | $100,5^0$ | $D^{20}_0$ = 0,6840 | Даль [1]). |
| „ „ Pinus Sabiniana . . . | $98,4^0$ | $D^0_0$ = 0,7006 | Торпе [2]). |
| „ „ Тоже . . . . . . . . . | $97^0,5$—98 | $D^0_0$ = 0,6993 | Коноваловъ [3]). |
| „ „ американской нефти . | $98^0$ | $D^0_0$ = 0,7085 | Warren. |

Какъ видно изъ таблицы, гептанъ изъ нормальнаго спирта наиболѣе близокъ по своимъ физическимъ свойствамъ съ гептаномъ изъ Pinus Sabiniana. Препаратъ изъ нефти, столь отличный по удѣльному вѣсу отъ всѣхъ, едва ли можно считать чистымъ.

Октанъ, приготовленный по предыдущему, изъ нормальнаго октиловаго спирта, весь кипѣлъ отъ $123^0$ до $128^0$. При фракціонировкѣ получена была наибольшая фракція $124^0$—$124^1/_2$, равная $^2/_3$ всей массы углеводорода.

| | т. к. | у. в. | Авторы. |
| --- | --- | --- | --- |
| Октанъ изъ нормал. октиловаго спирта съ HI. | 124—$124^1/_2$ | $D^{17}_0$ = 0,7062 | Коноваловъ. |
| „ „ іодистаго бутила . . . . . . . | | $D^{17}_0$ = 0,7032 | Шорлеммеръ. |
| „ „ вторичнаго іодистаго октила . . | 124 | $D^{12,5}_0$ = 0,7083 | Шорлеммеръ. |

Оба углеводорода—гептанъ и октанъ—брома не обезцвѣчивали совершенно.

Октанъ съ тѣми же свойствами въ описанныхъ условіяхъ хорошо приготовляется и изъ каприловаго алкоголя.

Былъ мною сдѣланъ еще опытъ приготовленія октана нагрѣваніемъ въ теченіе 12 ч. прямо октиловаго нормальнаго спирта съ 5 объемами іодистоводородной кисл. (уд. в. 1,96) и съ небольшимъ количествомъ краснаго фосфора до температуры $210^0$. Въ такихъ условіяхъ получилось, кромѣ легкаго углеводорода, много вещества тяжелѣе воды; а легкое масло при перегонкѣ съ дефлегматоромъ начало кипѣть ниже $100^0$ и переходило до $130^0$: очевидно, въ такихъ условіяхъ происходитъ отчасти распаденіе частицы. Такое дѣйствіе іодистоводородной кислоты съ измѣненіемъ углеродныхъ связей (распаденіе, изомеризація, уплотненіе),

---

1) Lieb. An. 132, 247.

2) Lieb. An. 198, 364 и Lieb. An. 217, 150.

3) Препаратъ присланъ былъ проф. Гугеверфомъ.

при высокой температурѣ давно извѣстно [1]), новаго въ этомъ отношеніи эти мои старые опыты ничего не прибавляютъ; они лишь указываютъ, какъ не слѣдуетъ работать, если нужно получить чистые предѣльные углеводороды съ хорошими выходами; а изслѣдовать точно условія, при которыхъ происходитъ наибольшее распаденіе, я не имѣлъ и не имѣю въ виду, такъ какъ этимъ занимаются другіе съ бо́льшимъ интересомъ.

Также неудовлетворительны оказались выходы діизопропила изъ пинакона при нагрѣваніи съ 4 об. іодистоводородной кислоты уд. в. 1,96 до 200°—250° часовъ 8—9: происходитъ распаденіе и уплотненіе.

*Приготовленіе предѣльныхъ углеводородовъ по Вюрцу.* Реакція Вюрца съ первичными галоидными соединеніями совершается очень легко. Можно одинаково почти пользоваться іодистыми, бромистыми или хлористыми радикалами, въ чемъ я убѣдился, приготовляя діизобутилъ и діизоамилъ и на что также указываетъ для діизобутила Пилоти [2]). Реакцію удобно производить такъ. Галоидный радикалъ приливается по каплямъ изъ воронки съ краномъ къ металлическому натрію (избытокъ раза въ $1^1/_2$ противъ теоріи) въ видѣ проволоки, помѣщенному въ колбу съ обратнымъ холодильникомъ. Если реакція не начинается отъ первыхъ капель, слѣдуетъ подогрѣвать колбу съ натріемъ, пока реакція не начнется, и затѣмъ регулировать ходъ реакціи приливаніемъ галоиднаго радикала и, если нужно, охлажденіемъ или подогрѣваніемъ. Сразу много вводить галоиднаго радикала не слѣдуетъ: можетъ произойти очень бурная реакція. Когда реакція закончилась, прямо изъ той же колбы, въ воздушной банѣ (напр., воронка Бабо, покрытая асбестомъ), перегоняется углеводородъ. Если въ немъ окажется галоидъ, то еще разъ должно прокипятить съ натріемъ. Отъ непредѣльныхъ углеводородовъ можно избавиться хамелеономъ. Выходы *чистыхъ* углеводородовъ у меня были 50% и болѣе противъ теоріи. Такъ какъ бромистые и хлористые радикалы дешевле, то ими и слѣдуетъ пользоваться, а не іодистыми. Бромистые предпочтительнѣе передъ хлористыми, ибо они менѣе летучи. Кромѣ того, какъ я замѣтилъ при синтезѣ діизоамила и діизобутила, съ хлористыми радикалами получается больше непредѣльныхъ углеводородовъ (амилена, бутилена). Гримо [3]) получалъ діизоамилъ также изъ бромистаго изоамила съ металлич. натр.; но онъ нагрѣвалъ смѣсь въ запаянныхъ трубкахъ до 140°—150°. Въ этомъ никакой надобности нѣтъ: реакція совершается хорошо въ открытомъ сосудѣ (съ саморазогрѣваніемъ).

---

[1]) Напр. Бертло, Bul. de la Soc. Chimique de Paris, t. 7, 8, 9, 10, 11; Орловъ Ж. Р. Ф. Х. О. 15 (1), 51; Коноваловъ, Нафт., гексагидрабензолы и т. д. Москва, 1889; Марковниковъ съ учениками Ж. Р. Ф. Х. О. и Berl. Ber. 30, 1222. Кижнеръ, Ж. Р. Ф. Х. О. 29, 539; Зелинскій, Berl. Ber. 30, 387.

[2]) Berl. Ber. 31, 457.

[3]) Berl. Ber. 10, 1602.

Гримо даетъ полученному имъ углеводороду, очевидно ошибочно, т. к. 168° при 751 мм. Приготовленный мною діизоамилъ кипитъ при 158°—159°; уд. в. его $D^{20}_{0} = 0{,}7255$. Эти его свойства совпадаютъ со свойствами того же углеводорода, приготовленнаго другими изслѣдователями (Шиффъ, Ляховичъ).

Несравненно труднѣе и съ худшими выходами совершается реакція съ вторичными галоидными радикалами. Такъ, металлическій натрій не реагируетъ съ іодистымъ изопропиломъ даже въ запаянной трубкѣ при 100°.

Въ присутствіи эѳира (по Шорлеммеру) реакція идетъ при кипѣніи послѣдняго, но очень медленно (нѣсколько дней), а выходы діизопропила едва достигаютъ нѣсколькихъ процентовъ (не больше 5%). Попытка замѣнить эѳиръ другими растворителями, напр., нефтянымъ масломъ, не привели къ хорошему результату: металлическій натрій, даже при 100°, не реагируетъ [1]). Замѣна натрія цинкомъ также не помогла: безъ эѳира реакція не идетъ, а съ эѳиромъ получается цинкъ- діизопропилъ, описанный ст. Рагозинымъ [2]). Полученный діизопропилъ при очисткѣ дымящей азотной кислотой реагаровалъ весьма энергично.

Синтезъ ароматическихъ углеводородовъ по Вюрцу-Фиттигу удобно производить въ тѣхъ же условіяхъ, какъ жирныхъ углеводородовъ: вводить по каплямъ смѣсь жирнаго галоиднаго соединенія съ ароматическимъ въ колбу съ натріемъ (избытокъ раза въ 1½, въ проволокѣ). Если реакція идетъ слишкомъ энергично, то полезно умѣрять ее, прибавивъ къ натрію и къ смѣси галоидн. соед. бензола. Выходы углеводородовъ лучше, чѣмъ въ жирномъ ряду. Что касается того, какой галоидъ долженъ быть въ жирномъ и ароматическомъ соединеніи, то въ изслѣдованныхъ мною случаяхъ, оказалось, хорошо идетъ реакція бромбензола съ нормальнымъ бромистымъ пропиломъ и съ іодистымъ изобутиломъ, а также хлористаго бензила съ нормальнымъ бромистымъ пропиломъ. Кромѣ гомолога бензола, всегда въ нѣкоторомъ количествѣ получается жирный углеводородъ, дифенилъ и т. п.

*Синтезъ гомологовъ бензола* по Фриделю *съ хлористымъ алюминіемъ* мною изслѣдуется особо съ точки зрѣнія вліянія различныхъ условій на изомеризацію [3]). Здѣсь укажу лишь слѣдующее. Галоиднаго алюминія обыкновенно вполнѣ достаточно брать 10% противъ галоиднаго жирнаго соединенія. Если имѣется въ виду получать монозамѣщенное бензола (или толуола и т. д.), то слѣдуетъ брать бензола (толуола и т. д.) раза въ 3 болѣе противъ теоріи и къ нему съ хлористымъ

---

1) Не помогала въ этомъ случаѣ и прибавка капли спирта.

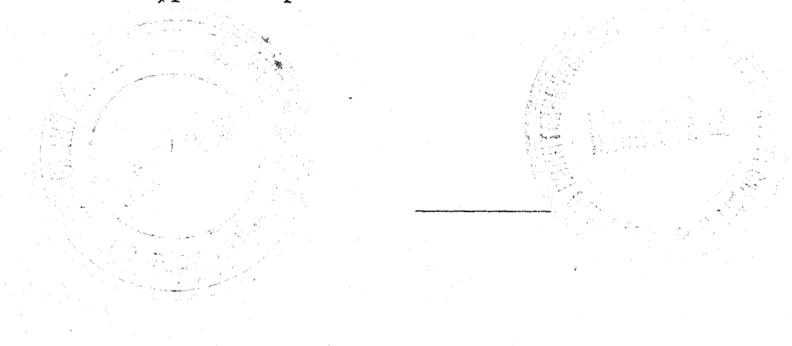
2) Ж. Р. Ф. Х. О. 1892, 549 (1).

3) Ж. Р. Ф. Ф. Х. О. 26, 202(1); 27, 456(1); 30, 1031 и 1036(1).

алюминіемъ по каплямъ приливать галоидное соединеніе. Всѣ препараты должны быть особенно тщательно высушены. Чтобы во время реакціи влага не попадала, полезно трубку, отводящую галоидоводородъ соединять съ промывной склянкой съ сѣрной кислотой. По скорости проходящихъ пузырьковъ газа хорошо слѣдить въ этомъ случаѣ и за ходомъ реакціи.

Если не принимать во вниманіе изомеризаціи, то, начиная съ пропиловаго радикала и выше, вполнѣ хорошо протекаетъ реакція при комнатной температурѣ. Полезно къ концу нагрѣть на водяной банѣ. Выходы монозамѣщенныхъ ароматическихъ углеводородовъ доходятъ иногда до 80%; чаще 40%—50%. Въ рѣдкихъ случаяхъ, какъ, напр., при полученіи дибензила, требуется во все время реакціи подогрѣваніе, до 30°—40°. Если реакція сильно ослабѣваетъ, полезно прибавить свѣжаго хлористаго алюминія, процентовъ 10 и болѣе противъ взятаго уже.

Въ заключеніе укажу на мои (вмѣстѣ съ г-жей А. Жебенко) послѣдніе опыты *превращенія ментола* въ *ментанъ*. Всего удобнѣе, съ лучшими выходами происходитъ это превращеніе черезъ возстановленіе его бромюра цинковою пылью и дымящею соляною кислотою [1]) въ спиртовомъ растворѣ; кислота прибавляется понемногу. Бромюръ удобно готовится насыщеніемъ ментола газообразнымъ HBr и затѣмъ нагрѣваніемъ въ теченіе 2 ч. на водяной банѣ (съ обратнымъ холодильникомъ или въ плотно закупоренной склянкѣ), послѣ чего бромюръ отгоняется съ водянымъ паромъ, или прямо возстановляется и продуктъ реакціи уже перегоняется съ водянымъ паромъ. Ментола остается немного и онъ отдѣляется фракціонировкой.



[1]) Нѣсколько лѣтъ тому назадъ въ лабор. проф. В. В. Марковникова ст. Розинъ также возстановлялъ іодюръ ментола.

Отдѣльный оттискъ изъ Извѣстій Московскаго Сельскохозяйственнаго Института.



типо-лит. Т-ва И. Н. КУШНЕРЕВЪ и Ко МОСКВА.